

207. Theodor Curtius:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglyciner.

II. Abhandlung.

Theodor Curtius und James Thompson:

Ueber Diazoacetyl-glycyl-aminoessigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906.)

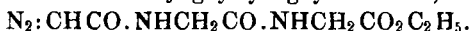
Diglycylglycinerchlorhydrat,

wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer¹⁾ bereitet. Feine, seidenglänzende Nadeln.

0.2498 g Sbst.: 0.1406 g AgCl.

 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3.\text{HCl}$. Ber. Cl 13.97. Gef. Cl 13.92.

Diazoacetyl-glycyl-glyciner,



20 g Diglycylglycinerchlorhydrat, durch 8-tägiges Stehen über Aetzkali von überschüssiger Salzsäure vollständig befreit, werden in 100 ccm einer 2-fach normalen Natriumacetatlösung eingetragen und unter Eiskühlung zuerst eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser, dann 5 ccm Eisessig zugefügt. Nach etwa einer halben Stunde trübt sich die eiskalte Flüssigkeit, und allmählich fällt die Diazoverbindung als hellgelber, voluminöser Niederschlag aus. Nach 5-stündigem Stehen in Eiswasser wird die Substanz abgesaugt, je 2-mal mit kleinen Mengen eiskalten Wassers und verdünnter Soda-lösung, schliesslich nochmals mit Eiswasser sorgfältigst ausgewaschen und über Aetzkali im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 12 g entsprechend 76 pCt. der Theorie. Das Rohproduct wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt; erhalten 10.5 g.

0.1704 g Sbst.: 0.2608 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1890 g Sbst.: 39.2 ccm (80° , 754 mm) (nach Dumas). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 42.06, H 5.31, N 24.60.

Gef. » 41.74, » 5.55, » 24.56.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1108 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 755 mm). — 0.1242 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 755 mm). — 0.1292 g Sbst.: 13.6 ccm N (15° , 750 mm). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 12.30. Gef. N 12.42, 12.01, 12.17.¹⁾ Diese Berichte 36, 2984 [1903].

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, welche aus Häufchen radial angeordneter, kleiner Prismen bestehen. Dieselben schmelzen bei 159—160° unter Aufschäumen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Entfärbt Jodlösung unter Stickstoffentwicklung und wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht unter Stickstoffentwicklung angegriffen.

Wir kennen nunmehr die 4 Diazoverbindungen vom Glycinester bis zur Biuretbasis:

Diazoessigäthylester (Azomethancarbonsäureester), $N_2:CHCO_2C_2H_5$, gelbes Oel. Schmp. — 24°.

Diazoacetyl-aminoessigsäureäthylester, $N_2:CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, grosse, gelbe Blätter. Schmp. 107°.

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester,
 $N_2:CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$,
 glänzende, gelbe, kleine Prismen. Schmp. 160°.

Diazoacetyl-bis-glycyl-glycinäthylester,
 $N_2:CHCO.[NHCH_2CO_2].NHCH_2CO_2C_2H_5$,
 anisotrope, wenig regelmässige, hell citronengelbe Tafelchen. Schmelzpunkt 159°.

Dijodacetyl-glycyl-glycinäthylester,
 $J_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Die fein gepulverte Diazoverbindung wird in absolutem Alkohol suspendirt und zerriebenes, reines Jod in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung und Entfärbung geht alles in Lösung. Nachdem ungefähr die Hälfte der Theorie an Jod zugegeben ist, wird die Stickstoffentwicklung träge: eine flockige Krystallmasse scheidet sich aus. Dieselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Aetzkali getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 50 pCt. der Theorie und wird merkwürdiger Weise auch nicht besser, wenn man die volle Jodmenge (2 J auf 2 N) anwendet. Die Substanz wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1442 g Sbst.: 8.3 ccm N (13°, 762 mm). — 0.1140 g Sbst.: 0.1158 g AgJ (nach Carius).

$C_8H_{12}O_4N_2J_2$. Ber. N 6.19, J 55.90.
 Gef. » 6.82, » 55.88.

Dijodacetyl-glycyl-glycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol — in kaltem ist er ziemlich schwer, in Aether sehr wenig löslich — in gelblichen, seidenglänzenden Nadelchen, welche bei 169° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Chloracetylglycyl-glycinäthylester,
 $\text{CH}_2\text{ClCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾).

2 g Diazoester wurden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendirt und mit ca. 6 g alkoholischer Salzsäure (enthaltend 1.6 g) HCl versetzt. Die gelbe Diazoverbindung wandelte sich unter lebhafter Gasentwicklung in den farblosen Monochloester um, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, durch Trocknen über Aetzkali von Salzsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.1838 g Sbst.: 18.4 ccm N (16°, 764 mm). — 0.1515 g Sbst.: 0.0899 g AgCl. (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 11.87, Cl 14.98.
 Gef. » 11.73, » 14.67.

Chloracetylglycylglycinäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 151°. In Aceton und Chloroform löslich, in Aether sehr schwer löslich.

Diese Verbindung ist mit der aus Chloracetylchlorid und Glycylglycinester dargestellten identisch.

Oxyacetylglycyl-glycinäthylester,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

2 g Diazoverbindung wurden mit 50 ccm Wasser 15 Minuten lang gekocht, die Lösung im Vacuum eingedampft und schliesslich über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der farblose, etwas klebrige Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten 1.2 g, entsprechend 63 pCt. der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 0.2670 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1562 g Sbst.: 18.3 ccm (17.5°, 762 mm). — 0.1473 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 764 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 44.00, H 6.48, N 12.87.

Gef. » 44.08, » 6.47, » 13.61, 13.01.

Oxyacetylglycylglycinester bildet aus Alkohol ein farbloses, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver. Schmp. 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetylglukolsäure-glycylglycinäthylester,
 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

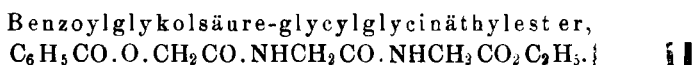
In 2 g Eisessig wurden 1.5 g Diazoester allmählich eingetragen. Die unter heftiger Stickstoffentwicklung entstandene Lösung wurde über Aetzkali verdunstet und der gelbliche Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Erhalten 1.1 g.

0.2396 g Sbst.: 0.4038 g CO_2 , 0.1414 g H_2O . — 0.2515 g Sbst.: 23.5 ccm N (17°, 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 46.12, H 6.20, N 10.79.
 Gef. » 45.96, » 6.60, » 10.90.

¹⁾ Emil Fischer und Erich Otto, diese Berichte 36, 2113 [1903].

Acetylglykolsäureglycylglycinester krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, gelblichen, federförmigen Gebilden, welche bei 124° schmelzen. Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, in Ligroin und Aether nur sehr wenig.



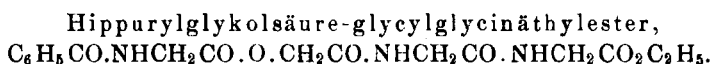
1.3 g gepulverter Diazoester wurden mit einer Lösung von 0.7 g Benzoësäure in 130 ccm Benzol 15 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.3 g.

0.1891 g Sbst.: 0.3834 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.2281 g Sbst.: 0.4676 g CO_2 , 0.1202 g H_2O . — 0.2371 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 767 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 55.86, H 5.63, N 8.71.

Gef. » 55.21, 55.91, » 5.81, 5.63, » 8.71.

Benzoylglykolsäureglycylglycinester bildet ein farbloses, leichtes Pulver, welches aus äusserst feinen, radial angeordneten Prismen besteht. Krystallisiert sehr leicht aus heissem Wasser oder Alkohol. In Aether sehr schwer löslich. Schmp. 131°.



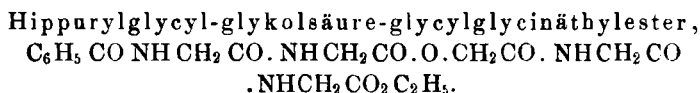
2 g Diazoester wurden in 100 ccm ganz absolutem Alkohol gelöst, dazu 1.6 g Hippursäure gegeben und am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Die auf etwa 10 ccm concentrirte Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei. Letzterer wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

0.1398 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1310 g Sbst.: 0.2554 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1253 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 753 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 53.78, H 5.58, N 11.11.

Gef. » 53.53, 53.17, » 5.66, 5.54, » 11.28.

Hippurylglykolsäureglycylglycinäthylester krystallisiert sehr schön aus heissem Wasser in farblosen, feinen Nadelchen vom Schmp. 148 — 149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether oder Benzol.



Wurde wie die zuletzt beschriebene Verbindung aus 1.5 g Diazoester durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Hippurylglycin dargestellt. Aus der auf 50 ccm eingedampften Flüssig-

keit krystallisierte beim Abkühlen der Ester aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das zur Reaction verwendete Hippurylglycin wurde nach den Angaben von Curtius und Wüstenfeld¹⁾ dargestellt.

0.0556 g Sbst.: 0.1066 g CO₂, 0.0276 g H₂O. — 0.0560 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₉H₂₄O₈N₄. Ber. C 52.25, H 5.54, N 12.87.

Gef. » 52.29, » 5.56, » 13.02.

Hippurylglycylglykolsäureglycylglycinester krystallisiert aus heissem Alkohol in weissen, garbenförmig angeordneten Nadelchen, welche bei 204—205° unter Braunfärbung schmelzen. Er ist in Aether unlöslich.

208. Theodor Curtius: Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.

III. Abhandlung.

Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycylglycinester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Curtius und Gumlich²⁾ haben das Amid der diazotirten Biuretbasis, das Diazoacetylbiglycylglycinamid, N₂:CHCO.[NHCH₂CO]₂.NHCH₂CONH₂, bereits dargestellt und beschrieben. Es entsteht in normaler Weise aus Diazoester und starkem, wässrigem Ammoniak bei niedriger Temperatur und bildet citronengelbe Tafeln, welche, in allen Mitteln so gut wie unlöslich, gegen 200° schwarz werden und gegen 240° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Wir haben gefunden, dass die entsprechenden Diazoamide des Diglycylglycins und Glycylglycins in analoger Weise erhalten werden können.

Die Diazoester werden zu diesem Zwecke in wenig Wasser suspendiert, und unter guter Eiskühlung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Der Diazoester geht zunächst in Lösung; bald darauf beginnen die krystallinischen, gelben Diazoamide sich auszuschcheiden. Man lässt in einer Kältemischung noch etwa eine Stunde stehen, saugt die Substanz ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet im Exsiccator.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 76 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 1296 [1904].